

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
26 août 2004 (26.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/072218 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C11D 7/50,
C09K 5/04, B08B 3/08, H05K 3/26 // C11D 7:34, 7:28,
7:26(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000049(22) Date de dépôt international :
13 janvier 2004 (13.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/00529 17 janvier 2003 (17.01.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4-8, Cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : AR-
TUPHEL, Benoît [FR/FR]; 8, rue Marsoulan, F-75012
Paris (FR). LALLIER, Jean-Pierre [FR/FR]; 5, rue Victor
Hugo, F-69720 Saint Bonnet de Mure (FR). RASTEL-
LETTI, Emmanuel [FR/FR]; 8, rue du Thioley, F-69200
Venissieux (FR).(74) Mandataire : BONNEL, Claudine; Atofina, Départe-
ment Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense
10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITIONS CONTAINING FLUORINATED HYDROCARBONS AND OXYGENATED SOLVENTS

(54) Titre : COMPOSITIONS CONTENANT DES HYDROCARBURES FLUORES ET DES SOLVANTS OXYGENES

(57) **Abstract:** The invention relates to fluorinated hydrocarbons. The aim of the invention is to provide novel compositions contain-
ing fluorinated hydrocarbons and oxygenated solvents. More specifically, said compositions comprise a fluorinated base, diacetone
alcohol (DAA), DMSO and/or secondary butanol. The novel compositions can be used in all HCFC 141b (hydrochlorofluorocarbon
141b) solvent applications, particularly in various operations for the treatment of solid surfaces such as the cleaning, degreasing,
defluxing or drying of solid surfaces.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures fluorés et a pour objet de nouvelles compositions conte-
nant des hydrocarbures fluorés et des solvants oxygénés. Plus particulièrement, les compositions comprennent une base fluorée, du
diacétone alcool (DAA), du DMSO et/ou du butanol secondaire. Ces nouvelles compositions sont utilisables notamment dans toutes
les applications solvants du HCFC 141b (hydrochlorofluorocarbure 141b), en particulier dans diverses opérations de traitement de
surfaces solides telles que le nettoyage, le dégraissage, le défluxage ou le séchage de surfaces solides.

COMPOSITIONS CONTENANT DES HYDROCARBURES FLUORES ET DES SOLVANTS OXYGENES

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures fluorés et a plus
5 particulièrement pour objet de nouvelles compositions contenant des hydrocarbures
fluorés et des solvants oxygénés. Ces nouvelles compositions sont utilisables
notamment dans toutes les applications solvants du HCFC 141b
(hydrochlorofluorocarbure 141b), en particulier dans diverses opérations de traitement
de surfaces solides telles que le nettoyage, le dégraissage, le défluxage ou le séchage de
10 surfaces solides.

Le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (connu sous la désignation HCFC 141b) est
largement utilisé dans l'industrie pour le nettoyage et le dégraissage de surfaces solides
très diverses (pièces métalliques, verres, plastiques, composites), pour lesquelles une
absence, ou du moins une teneur résiduelle aussi faible que possible, en impuretés,
15 notamment de nature organique, est exigée. On peut mentionner ses utilisations pour le
dégraissage de pièces métalliques lourdes et pour le nettoyage de pièces mécaniques de
haute qualité et de grande précision dans les industries les plus diverses telles que
l'aéronautique, l'aérospatiale, l'électronique, la mécanique, l'orfèvrerie, la coutellerie,
l'horlogerie, les prothèses médicales. On peut mentionner également son utilisation
20 dans le domaine de la fabrication des circuits imprimés pour éliminer les résidus des
substances utilisées pour améliorer la qualité des soudures (désignées par le terme de
flux de soudures), cette opération d'élimination étant désignée par le terme défluxage.

Outre sa stabilité thermique et chimique, sa non inflammabilité, sa faible
toxicité et son bas point d'ébullition (préservant les pièces thermiquement fragiles), le
25 HCFC 141b s'avère particulièrement performant dans ces applications en raison de sa
faible tension superficielle (18,4 mN/m) et de son pouvoir solvant relativement élevé
(Indice Kauri-butanol I.K.B. = 51). Ces deux dernières propriétés chimiques lui
permettent d'avoir une bonne aptitude à la dissolution de salissures grasses et tout
particulièrement celles présentes sur des pièces complexes comportant des trous, des
30 creux ou des cannelures tels que l'on peut en trouver dans les domaines de la mécanique
de précision, de l'horlogerie ou de la coutellerie par exemple.

Cependant, en raison de son action sur la couche d'ozone qui n'est pas nulle
(Potentiel de dégradation de l'ozone ODP = 0,11), le HCFC 141b est soumis à une

5 réglementation importante qui vise de plus en plus à le supprimer. Ainsi, la réglementation européenne sur les substances nuisibles à la couche d'ozone (n°2037/2000) interdit l'utilisation des HCFC tels que le HCFC 141b dans les applications solvants depuis le 1^{er} janvier 2002, sauf pour les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatiale où l'interdiction prend effet à partir de 2008 sur le territoire européen.

Des solutions de substitution visant à remplacer le HCFC 141b dans les applications précitées ont été proposées, notamment l'utilisation de HFC (hydrofluorocarbures) et/ou de HFE (hydrofluoroéthers). Les HFC et les HFE n'ont pas d'action sur la couche d'ozone (ODP nul ou négligeable vis à vis de la réglementation en vigueur).

Parmi les HFC les plus connus et utilisés, on peut citer par exemple le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), le 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane (4310 mee), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (134a), le pentafluoroéthane (125), le 1,1,1-trifluoroéthane (143a), le difluorométhane (32), le 1,1-difluoroéthane (152a), le 1-fluoroéthane (161), le 1,1,1,2,3,3,3, heptafluoropropane (227ea), le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245fa), l'octafluoropropane (218), le (perfluorobutyl)-éthylène ($C_4H_9CH=CH_2$), le 1,1,2,2,3,4,5-heptafluorocyclopentane ($C_5H_3F_7$), le perfluorohexyléthylène ($C_6F_{13}CHCH_2$), le tridécafluorohexane ($C_6F_{13}H$), la perfluoro(méthylmorpholine) (PF 5052), ainsi que leurs mélanges pouvant contribuer à l'amélioration de certaines propriétés telles que l'ininflammabilité par exemple.

Parmi les HFE les plus connus et utilisés, on peut citer par exemple le méthylheptafluoropropyl éther ($C_3F_7OCH_3$), le méthylnonafluorobutyl éther ($C_4F_9OCH_3$), l'éthylnonafluorobutyl éther ($C_4F_9OC_2H_5$), le perfluoropyranne ($C_5F_{10}O$) ainsi que leurs mélanges.

Les HFC et les HFE présentent des propriétés physico-chimiques comparables à celles du HCFC 141b : bonne stabilité thermique et chimique, faible toxicité, bas point d'ébullition, faible tension superficielle. Cependant, leur pouvoir solvant n'atteint pas celui du HCFC 141b. Les indices Kauri-butanol (I.K.B.) sont respectivement 9 et 10 pour le HFC 4310 mee et le HFE $C_4F_9OCH_3$, comparativement à 51 pour le HCFC 141b. Il en résulte une efficacité de ces composés pour les applications de traitement de surfaces solides nettement inférieure à celle du HCFC 141b.

De manière inattendue, il a été trouvé qu'en ajoutant du 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone, appelé aussi diacétone alcool (que l'on notera par la suite DAA) avec du diméthylsulfoxyde (que l'on notera par la suite DMSO) et/ou du butanol secondaire à une base fluorée constituée d'un mélange de un ou plusieurs composés halogénés ayant une tension de surface inférieure à 30 mN/m (selon la norme ISO 304-1985) et une action sur la couche d'ozone négligeable (ODP nul ou négligeable), on obtient de nouvelles compositions présentant des performances applicatives équivalentes à celles du HCFC 141b. De plus, ces compositions sont dépourvues d'effet destructeur de la couche d'ozone. Elles constituent donc une alternative tout à fait satisfaisante au HCFC 141b dans les domaines d'utilisation de ce solvant.

La présente invention a donc pour objet des compositions comprenant une base fluorée, du diacétone alcool (DAA), du DMSO et/ou du butanol secondaire.

Sauf indication contraire, les pourcentages utilisés dans le présent texte pour indiquer la teneur des compositions selon l'invention sont des pourcentages en poids.

Les compositions selon l'invention comprennent avantageusement de 1 à 88% de base fluorée, de 5 à 94% de DAA, de 5 à 70% de DMSO et/ou de butanol secondaire. La teneur en DMSO ou en butanol secondaire est avantageusement au plus égale à la teneur en DAA. De préférence, les compositions de l'invention comprennent de 5 à 80% de base fluorée, de 15 à 85 % de DAA et de 5 à 50% de DMSO et/ou de butanol secondaire.

On entend par base fluorée utilisable dans les compositions selon l'invention un mélange de un ou plusieurs composés halogénés ayant une tension de surface inférieure à 30 mN/m et une action sur la couche d'ozone négligeable (ODP nul ou négligeable). Le ou les composé(s) halogénés peuvent être choisis parmi les hydrofluorocarbures (HFC) et/ou les hydrofluoroéthers (HFE).

Comme exemples non limitatifs de HFC, on peut citer le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), le 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane (4310 mee), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (134a), le pentafluoroéthane (125), le 1,1,1-trifluoroéthane (143a), le difluorométhane (32), le 1,1-difluoroéthane (152a), le 1-fluoroéthane (161), le 1,1,1,2,3,3,3, heptafluoropropane (227ea), le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (245fa), l'octafluoropropane (218), le (perfluorobutyl)-éthylène ($C_4H_9CH=CH_2$), le 1,1,2,2,3,4,5-heptafluorocyclopentane ($C_5H_3F_7$), le perfluorohexyléthylène

(C₆F₁₃CHCH₂), le tridécafluorohexane (C₆F₁₃H), la perfluoro(méthylmorpholine) (PF 5052).

Comme exemples non limitatifs de HFE, on peut citer le méthylheptafluoropropyl éther (C₃F₇OCH₃), le méthylnonafluorobutyl éther
5 (C₄F₉OCH₃), l'éthylnonafluorobutyl éther (C₄F₉OC₂H₅), le perfluoropyranne (C₅F₁₀O).

La plupart de ces composés sont disponibles sur le marché.

Parmi les bases fluorées utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer par exemple les mélanges binaires ou ternaires HFC 365 mfc / HFC 4310
10 mee, HFC 365 mfc / HFC 4310 mee / HFC 227ea, HFC 227ea / HFE.

De préférence, on utilise comme base fluorée des mélanges de HFC 365 mfc et de HFC 4310 mee. Avantageusement, ces mélanges comprennent de 5 à 95% de HFC 365 mfc et de 5 à 95% de HFC 4310 mee. Ces mélanges peuvent contenir éventuellement du HFC 227 ea. Un mélange préféré est constitué de 80% de HFC 365
15 mfc et 20% de HFC 4310 mee. Un autre mélange préféré est constitué de 50% de HFC 365mfc et de 50% de HFC 4310mee.

La base fluorée peut contenir en outre du trans-1,2-dichloréthylène dont le point d'ébullition est de 47,8°C.

Une composition selon l'invention particulièrement intéressante est constituée
20 de 50% de base fluorée, de 40% de DAA et 10% de DMSO. Une autre composition intéressante est constituée de 30% de base fluorée, 23,33% de DAA, 23,33% de butanol secondaire et 23,33% de DMSO.

Les compositions selon l'invention peuvent être facilement préparées par simple mélange des constituants.

25 Les compositions selon l'invention peuvent notamment être utilisées dans les mêmes applications et être mises en œuvre selon les mêmes modalités que les compositions antérieures à base de HCFC 141b. Elles conviennent donc particulièrement à l'utilisation pour le traitement de surfaces solides tel que le nettoyage, le dégraissage, le séchage de surfaces solides, le défluxage de circuits
30 imprimés. Pour ces applications, sont généralement employés outre le HCFC 141 b, d'une part des solvants plus lourds tels que des coupes pétrolières ou des mélanges de solvants à base d'éthers de glycol lourds ou des mélanges de solvants exempts de base

fluorée, et, d'autre part, des lessives aqueuses contenant des tensioactifs. Par rapport à ces autres solutions, les compositions de l'invention présentent de nombreux avantages parmi lesquels une viscosité plus faible et par conséquent une fluidité permettant une mise en œuvre plus aisée (notamment par rapport aux éthers de glycol lourds), un rinçage beaucoup plus aisé (notamment par rapport aux coupes pétrolières qui ont tendance à laisser un film gras. Les lessives aqueuses nécessitent un système indépendant de rinçage et de séchage par un solvant et sont génératrices d'effluents difficiles à éliminer. Toutes ces autres solutions ne peuvent être généralement utilisées dans les mêmes machines que celles fonctionnant au HCFC 141b. Les compositions de l'invention sont tout à fait utilisables dans les machines fonctionnant au HCFC 141b et elles s'avèrent être supérieures au niveau performance à ces autres solutions et beaucoup plus polyvalentes.

Une machine et un schéma de fonctionnement, illustrant un mode de mise en œuvre connu pour le traitement des surfaces solides, représentés à la figure unique, sont décrits ci-après.

La machine comprend deux cuves, une cuve de nettoyage (2) et une cuve de rinçage (8), et un couvercle (13). Les cuves (2) et (8) sont de préférence hautes et étroites de façon à bien piéger les vapeurs de solvant. Elles peuvent être munies de systèmes à ultrasons qui sont utilisés lorsque les pièces à nettoyer ne sont pas trop fragiles.

Au démarrage, la cuve de nettoyage (2) contenant une composition de nettoyage selon l'invention est portée à la température d'ébullition de la base fluorée présente dans la composition à l'aide de la résistance chauffante (1). Les températures d'ébullition du DAA (168°C), du DMSO (189°C) et du butanol secondaire (99,5°C) étant nettement plus élevées que la température d'ébullition de la base fluorée (généralement inférieure à 55°C), le mélange de ces solvants demeure dans la phase liquide du bain de nettoyage (2), sans subir d'évaporation notable.

La cuve de rinçage (8) est remplie de base fluorée seule.

Les vapeurs (3) de base fluorée issues de l'ébullition de la cuve (2) sont recyclées dans la cuve de rinçage (8) par l'intermédiaire d'un serpentin de refroidissement 4 et récupération dans une rigole (5). Les sondes de température (9) et (10) permettent de contrôler les températures des phases liquide et vapeur. Le séparateur

(7) a pour rôle de séparer l'eau provenant de la condensation de la vapeur d'eau de l'atmosphère. La cuve de nettoyage (2) est alimentée en base fluorée recyclée relativement propre par système de trop plein à débordement à partir de la cuve (8), le pourcentage de salissure étant de 10% au maximum par rapport à la cuve de nettoyage.

5 La pompe (11) permet une filtration du solvant pour retenir en particulier les particules solides. De manière analogue à l'utilisation du HCFC 141b, le bain de nettoyage pourra être changé lorsque ce dernier contient environ 30% de salissure.

L'utilisation de cette machine consiste à immerger dans un premier temps la pièce à nettoyer dans la cuve de nettoyage (2).

10 La surface à traiter peut être métallique, en verre minéral, en céramique ou encore en polymère organique.

La surface à nettoyer peut être recouverte de différents corps gras d'origine animale, végétale, minérale ou encore de synthèse, tels que par exemple l'huile de vaseline, les huiles hydrosolubles ou les huiles entières. Elle peut être recouverte de flux
15 de soudure.

Sans que la demanderesse soit tenue d'explication, elle pense que le DMSO et/ou le butanol secondaire dans le bain de nettoyage favorise la transformation en gouttelettes de l'huile présente sur la surface. Le DAA réalise le décollement des gouttelettes et joue le rôle de détergent. Il a été trouvé que le butanol secondaire a un
20 effet particulièrement bénéfique pour l'élimination des flux de soudure. Il constitue avec le DAA un très bon additif à la base fluorée pour cette application. Lorsque les flux sont très difficiles à éliminer, l'incorporation de DMSO permet encore d'augmenter la polarité et d'atteindre une très bonne efficacité.

La pièce nettoyée est ensuite immergée dans le bain de rinçage (8). Par effet
25 d'entraînement sur la surface des pièces, le bain de rinçage (8) constitué de base fluorée pure peut être pollué de manière progressive par les corps gras. Un second bain de rinçage peut être utilisé en cas de forts entraînements. Un rinçage complémentaire dans la zone (3) comprenant la base fluorée en phase vapeur peut également être effectué avant séchage dans la zone froide (6) de la machine.

30 Un autre objet de l'invention est donc un procédé de traitement de surfaces solides effectué dans une machine comprenant une cuve de nettoyage (2) et une cuve de rinçage (8), caractérisé en ce que la cuve de nettoyage (2) est remplie avec une

composition selon l'invention et la cuve de rinçage (8) est remplie avec une base fluorée pure, cette base fluorée étant identique ou différente de celle présente dans la cuve de nettoyage (2).

Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, la base fluorée présente dans la cuve de rinçage est identique à celle présente dans la cuve de nettoyage. Cette manière de procéder permet d'obtenir des pièces propres, exemptes d'huile résiduelle ou de flux de soudure, et sèches, exemptes de traces de solvant. Dans les cas difficiles de nettoyage, il sera préférable d'utiliser une composition de nettoyage comportant une forte teneur en base fluorée, au minimum 30% de base fluorée ; la composition de nettoyage contenant déjà la formule de rinçage, l'opération de rinçage sera ainsi facilitée. On ne sortirait pas du domaine de l'invention si le (ou les) bain(s) de rinçage contient (contiennent) une base fluorée autre que celle présente dans le bain de nettoyage.

Les compositions de l'invention peuvent en outre être utilisées dans d'autres applications, notamment celles du HCFC 141b, par exemple pour le nettoyage à sec des textiles, pour le nettoyage d'installations frigorifiques, comme agents d'expansion des mousses polyuréthane, comme agents propulseurs d'aérosols, fluides caloporteurs ou agents de dépôt des silicones.

Les exemples ci-après sont donnés à titre purement illustratifs de l'invention et ne doivent nullement être interprétés comme une limitation de celle-ci. Les pourcentages utilisés dans les exemples pour indiquer la teneur des compositions sont des pourcentages en poids.

EXEMPLE 1

Pour évaluer l'efficacité en dégraissage de différentes compositions de l'invention, on utilise des plaques d'acier inoxydable, de surface 8 cm². Chaque plaque est enduite d'huile en étalant une grosse goutte d'huile sur une des surfaces. La plaque est trempée pendant 5 minutes à température ambiante dans un bécher contenant 50 ml de composition à tester. Ensuite, la plaque est retirée du bécher, égouttée et immergée pendant 2 minutes à température ambiante dans un second bécher contenant 50 ml de base fluorée pure. Aucune agitation n'est utilisée pendant ces 2 phases. La plaque est ensuite séchée à température ambiante pendant quelques secondes jusqu'à évaporation

de la base fluorée. L'efficacité du dégraissage est déterminée par évaluation visuelle de la proportion de surface de la plaque exempte d'huile. La notation adoptée peut être résumée dans le tableau 1.

5

TABLEAU 1

Observation sur la plaque	Pouvoir de dégraissage
> 90%	Très bon
> 70%	Bon
< 70%	Moyen

Trois types d'huile ont été utilisés pour effectuer les tests :

- Huile de vaseline cosmétique
- Huile SHRADER hydrosoluble
- Huile MOBIL CUTREX 734

10

Les résultats obtenus avec les différentes compositions testées figurent dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Référence de la composition	COMPOSITION en % poids				Pouvoir de dégraissage		
	DAA	DMSO	Base fluorée				
			HFC 365 mfc	HFC 4310mee	Huile de vaseline	Huile SHRADER	Huile CUTREX 734
L1	40	10	40	10	Bon	Bon	Très bon
L2	5	45	40	10	Très bon	Bon	Moyen
L3	20	5	60	15	Bon	Bon	Très bon
L4	85	5	5	5	Très bon	Bon	Très bon
L5	10	5	65	20	Bon	Bon	Moyen

15

Les formulations selon l'invention permettent d'obtenir des plaques dont la majeure partie de surface est exempte d'huile ; elles ont de bonnes propriétés dégraissantes vis à vis des trois huiles testées.

20 **EXEMPLE 2**

Pour cet exemple, on utilise la machine de dégraissage en référence à la figure unique.

La cuve de nettoyage (2) est remplie de 5 litres de composition de dégraissage référencée L1 dans l'exemple 1. Le bain de nettoyage est porté à la température d'ébullition de la base fluorée, soit 40°C.

La cuve de rinçage (8) est remplie de 5 litres de la même base fluorée pure composée de 80% de HFC 365 mfc et 20% de HFC 4310 mee. La température de la cuve de rinçage (8) est de 40°C.

Une pièce en métal léger, traitée d'une dorure, d'origine aérospatiale, de forme parallélépipédique, dont les dimensions sont d'environ 10x15x3 cm et contenant des trous, des cannelures enduite d'une huile entière dont la dénomination est Variotcut D734 de chez CASTROL (environ 1g) a été immergée dans la cuve de nettoyage (2) pendant 3 minutes, puis dans la cuve de rinçage (8) pendant une minute. Un deuxième rinçage a été effectué dans la phase vapeur (3) pendant 10 secondes et le séchage a été réalisé dans la zone froide de la machine (6) pendant 10 secondes.

La pièce a été parfaitement dégraissée dans ces conditions.

15

EXEMPLE 3 comparatif

On utilise les mêmes conditions opératoires que celles de l'exemple 2, mais la cuve de nettoyage (2) est remplie de base fluorée pure composée de 80% de HFC 365 mfc et 20% de HFC 4310 mee, comme la cuve de rinçage (8).

La pièce après nettoyage, rinçage et séchage comporte des traces résiduelles d'huile.

EXEMPLE 4

On reproduit l'exemple 2 en changeant la nature de la composition de dégraissage dans la cuve de nettoyage (2) (Tableau 3). La cuve de rinçage (8) est remplie de base fluorée pure composée de 80% de HFC 365 mfc et 20% de HFC 4310 mee.

25

TABLEAU 3

Composition	Base fluorée				
	HFC 365 mfc	HFC 4310 mee	DAA	DMSO	Butanol secondaire
M1	2	28	55	15	
M2	8	12	26,67	26,67	26,67
M3	4	21	25	25	25

Toutes ces compositions ont conduit à d'excellents résultats de dégraissage.

EXEMPLE 5

Pour évaluer l'efficacité en défluxage de 2 compositions de l'invention, on utilise une machine de nettoyage en référence à la figure unique, (machine pourvue d'ultrasons Ultrason Annemasse) et d'un séparateur (7) rempli de siliporite. Les cuves (2) et (8) ont une contenance de 20 litres.

La cuve de nettoyage (2) est remplie de composition de défluxage et la température est portée à la température d'ébullition, soit 67°C.

La cuve de rinçage (8) est remplie de base fluorée seule. La température de la cuve de rinçage est la température d'ébullition de la base fluorée, soit 40°C.

Les pièces à nettoyer (cartes électroniques) sont immergées dans le bain de nettoyage pendant environ 3 à 5 minutes, puis dans le bain de rinçage pendant 2 minutes. Le séchage est ensuite réalisé directement dans la zone froide (6) de la machine.

Les compositions M4 et M6 (tableau 4) ont été testées.

15

TABLEAU 4

Composition	BASE fluorée				
	HFC 365 mfc	HFC 4310 mee	DAA	DMSO	Butanol secondaire
M4	8	32	25		35
M5	4	26	23,33	23,33	23,33

La composition M4 a donné d'excellents résultats de défluxage pour des cartes électroniques avec colophane synthétique. La composition M5 a permis d'éliminer les flux de soudures difficiles appelés no clean.

20

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant une base fluorée, du diacétone alcool (DAA), du DMSO et/ou du butanol secondaire.
- 5 2. Composition selon la revendication 1, comprenant de 1 à 88% en poids de base fluorée, de 5 à 94% en poids de DAA et de 5 à 70% en poids de DMSO et /ou de butanol secondaire.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, comprenant de préférence de 5 à 80% de base fluorée, de 15 à 85% de DAA et de 5 à 50% de DMSO et/ou de butanol secondaire.
- 10 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la base fluorée comprend un ou plusieurs composés halogénés ayant une tension de surface inférieure à 30 mN/m et un potentiel de dégradation de l'ozone (ODP) nul.
- 15 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le ou les composé(s) halogénés sont choisis parmi les hydrofluorocarbures (HFC) et/ou les hydrofluoroéthers (HFE).
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la base fluorée contient en outre du trans-1,2-dichloréthylène.
- 20 7. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le ou les HFC sont choisis parmi le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC 365 mfc), le 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane (HFC 4310 mee), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC 134a), le pentafluoroéthane (HFC 125), le 1,1,1-trifluoroéthane (HFC 143a), le difluorométhane (HFC 32), le 1,1-difluoroéthane (HFC 152a), le 1-fluoroéthane (HFC 161), le 1,1,1,2,3,3,3,heptafluoropropane (HFC 227ea), le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC 245fa), l'octafluoropropane (HFC 218), le (perfluorobutyl)-éthylène ($C_4H_9CH=CH_2$), le 1,1,2,2,3,4,5-heptafluorocyclopentane ($C_5H_3F_7$), le perfluorohexyléthylène ($C_6F_{13}CHCH_2$), le tridécafluorohexane ($C_6F_{13}H$), la
- 25
- 30 perfluoro(méthylmorpholine) (PF 5052).

8. Composition selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que la base fluorée comprend un mélange de HFC 365 mfc et de HFC 4310 mee et éventuellement du HFC 227 ea.
- 5 9. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le ou les HFE sont choisis parmi le méthylheptafluoropropyl éther ($C_3F_7OCH_3$), le méthylnonafluorobutyl éther ($C_4F_9OCH_3$), l'éthylnonafluorobutyl éther ($C_4F_9OC_2H_5$), le perfluoropyranne ($C_5F_{10}O$).
- 10 10. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 9 pour le traitement de surfaces solides tel que le nettoyage, le dégraissage, le séchage de surfaces solides, le défluxage de circuits imprimés.
- 11 11. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 9 pour le nettoyage à sec des textiles.
- 12 12. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 9 pour le nettoyage d'installations frigorifiques.
- 15 13. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 9 comme agents d'expansion des mousses polyuréthane.
- 14 14. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 9 comme agents propulseurs d'aérosols.
- 15 15. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 9 comme fluides caloporteurs.
- 20 16. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 9 comme agents de dépôt des silicones.
- 25 17. Procédé de traitement de surfaces solides effectué dans une machine comprenant une cuve de nettoyage (2) et une cuve de rinçage (8), caractérisé en ce que la cuve de nettoyage (2) est remplie avec une composition selon l'une des revendications 1 à 9 et la cuve de rinçage (8) est remplie avec une base fluorée pure, cette base fluorée pouvant être différente de celle présente dans la cuve de nettoyage (2).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/FR2004/000049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D7/50 C09K5/04 B08B3/08 H05K3/26
//C11D7:34,C11D7:28,C11D7:26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D C09K B08B H05K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/034313 A1 (HONDA ET AL) 25 October 2001 (2001-10-25) claims	1-3, 10
A	FR 2 792 649 A (ATOCHM ELF SA) 27 October 2000 (2000-10-27) claims	1-10
A	FR 2 800 746 A (ATOFINA) 11 May 2001 (2001-05-11) claims	1-3, 10-16
A	WO 00/17301 A (DU PONT) 30 March 2000 (2000-03-30) claims	1,5-10, 12
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2004

Date of mailing of the international search report

17/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/FR2004/000049

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 25 166 A (WACKER CHEMIE GMBH) 24 January 1985 (1985-01-24) page 4; claims	1-3,10
A	US 2002/068685 A1 (WOJTCZAK ET AL) 6 June 2002 (2002-06-06) page 2, paragraph 21 - paragraph 38; claims	1-3,10
A	US 6 482 270 B1 (MACHAK JR. ET AL) 19 November 2002 (2002-11-19) claims	1-3,10
A	US 5 690 750 A (INADA ET AL) 25 November 1997 (1997-11-25) claims	1,5,10, 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

T/FR2004/000049

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001034313	A1	25-10-2001	US 6268323 B1 31-07-2001
			US 5798323 A 25-08-1998
			EP 1129145 A1 05-09-2001
			JP 2002523546 T 30-07-2002
			TW 552481 B 11-09-2003
			WO 0011091 A1 02-03-2000
			AU 7364498 A 27-11-1998
			DE 69811660 D1 03-04-2003
			DE 69811660 T2 18-12-2003
			EP 0985021 A1 15-03-2000
			JP 2001523356 T 20-11-2001
			TW 514764 B 21-12-2002
			WO 9850516 A1 12-11-1998
FR 2792649	A	27-10-2000	FR 2792649 A1 27-10-2000
			US 6281186 B1 28-08-2001
FR 2800746	A	11-05-2001	FR 2800746 A1 11-05-2001
			AU 1646601 A 06-06-2001
			CA 2390656 A1 17-05-2001
			EP 1228183 A1 07-08-2002
			WO 0134755 A1 17-05-2001
			JP 2003514103 T 15-04-2003
			NO 20022158 A 06-05-2002
WO 0017301	A	30-03-2000	AU 2252600 A 10-04-2000
			EP 1141215 A1 10-10-2001
			WO 0017301 A1 30-03-2000
DE 3325166	A	24-01-1985	DE 3325166 A1 24-01-1985
US 2002068685	A1	06-06-2002	US 6323168 B1 27-11-2001
			TW 557508 B 11-10-2003
			WO 03035814 A2 01-05-2003
			WO 9800244 A1 08-01-1998
US 6482270	B1	19-11-2002	US 6159915 A 12-12-2000
			AU 764558 B2 21-08-2003
			AU 5490700 A 09-01-2001
			CA 2377499 A1 28-12-2000
			EP 1196505 A1 17-04-2002
			WO 0078875 A1 28-12-2000
			US 2002111284 A1 15-08-2002
US 5690750	A	25-11-1997	JP 4110083 A 10-04-1992
			JP 6032797 B 02-05-1994
			JP 4104802 A 07-04-1992
			JP 7059282 B 28-06-1995
			JP 2901090 B2 02-06-1999
			JP 4124289 A 24-04-1992
			JP 3105271 B2 30-10-2000
			JP 6184778 A 05-07-1994
			US 5593507 A 14-01-1997
			AU 660880 B2 06-07-1995
			AU 7284094 A 17-11-1994
			AU 7284294 A 17-11-1994
			AU 654297 B2 03-11-1994
			AU 8393691 A 17-03-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

T/FR2004/000049

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5690750	A	CA 2066753 A1	23-02-1992
		DE 69122740 D1	21-11-1996
		DE 69122740 T2	10-04-1997
		DK 496899 T3	24-03-1997
		EP 0496899 A1	05-08-1992
		ES 2095949 T3	01-03-1997
		WO 9203205 A1	05-03-1992
		KR 121453 B1	15-11-1997
		KR 137885 B1	27-04-1998
		SG 49923 A1	15-06-1998
		RU 2095162 C1	10-11-1997
		US 5823210 A	20-10-1998
		JP 2975170 B2	10-11-1999
		JP 5245451 A	24-09-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No

/FR2004/000049

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C11D7/50 C09K5/04 B08B3/08 H05K3/26
//C11D7:34,C11D7:28,C11D7:26

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C11D C09K B08B H05K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2001/034313 A1 (HONDA ET AL) 25 octobre 2001 (2001-10-25) revendications	1-3, 10
A	FR 2 792 649 A (ATOCHEM ELF SA) 27 octobre 2000 (2000-10-27) revendications	1-10
A	FR 2 800 746 A (ATOFINA) 11 mai 2001 (2001-05-11) revendications	1-3, 10-16
A	WO 00/17301 A (DU PONT) 30 mars 2000 (2000-03-30) revendications	1,5-10, 12
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 juin 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Serbetsoglou, A

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 33 25 166 A (WACKER CHEMIE GMBH) 24 janvier 1985 (1985-01-24) . page 4; revendications -----	1-3, 10
A	US 2002/068685 A1 (WOJTCZAK ET AL) 6 juin 2002 (2002-06-06) page 2, alinéa 21 - alinéa 38; revendications -----	1-3, 10
A	US 6 482 270 B1 (MACHAK JR. ET AL) 19 novembre 2002 (2002-11-19) revendications -----	1-3, 10
A	US 5 690 750 A (INADA ET AL) 25 novembre 1997 (1997-11-25) revendications -----	1, 5, 10, 17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No

/FR2004/000049

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2001034313	A1	25-10-2001	US 6268323 B1	31-07-2001
			US 5798323 A	25-08-1998
			EP 1129145 A1	05-09-2001
			JP 2002523546 T	30-07-2002
			TW 552481 B	11-09-2003
			WO 0011091 A1	02-03-2000
			AU 7364498 A	27-11-1998
			DE 69811660 D1	03-04-2003
			DE 69811660 T2	18-12-2003
			EP 0985021 A1	15-03-2000
			JP 2001523356 T	20-11-2001
			TW 514764 B	21-12-2002
			WO 9850516 A1	12-11-1998
FR 2792649	A	27-10-2000	FR 2792649 A1	27-10-2000
			US 6281186 B1	28-08-2001
FR 2800746	A	11-05-2001	FR 2800746 A1	11-05-2001
			AU 1646601 A	06-06-2001
			CA 2390656 A1	17-05-2001
			EP 1228183 A1	07-08-2002
			WO 0134755 A1	17-05-2001
			JP 2003514103 T	15-04-2003
			NO 20022158 A	06-05-2002
WO 0017301	A	30-03-2000	AU 2252600 A	10-04-2000
			EP 1141215 A1	10-10-2001
			WO 0017301 A1	30-03-2000
DE 3325166	A	24-01-1985	DE 3325166 A1	24-01-1985
US 2002068685	A1	06-06-2002	US 6323168 B1	27-11-2001
			TW 557508 B	11-10-2003
			WO 03035814 A2	01-05-2003
			WO 9800244 A1	08-01-1998
US 6482270	B1	19-11-2002	US 6159915 A	12-12-2000
			AU 764558 B2	21-08-2003
			AU 5490700 A	09-01-2001
			CA 2377499 A1	28-12-2000
			EP 1196505 A1	17-04-2002
			WO 0078875 A1	28-12-2000
			US 2002111284 A1	15-08-2002
US 5690750	A	25-11-1997	JP 4110083 A	10-04-1992
			JP 6032797 B	02-05-1994
			JP 4104802 A	07-04-1992
			JP 7059282 B	28-06-1995
			JP 2901090 B2	02-06-1999
			JP 4124289 A	24-04-1992
			JP 3105271 B2	30-10-2000
			JP 6184778 A	05-07-1994
			US 5593507 A	14-01-1997
			AU 660880 B2	06-07-1995
			AU 7284094 A	17-11-1994
			AU 7284294 A	17-11-1994
			AU 654297 B2	03-11-1994
			AU 8393691 A	17-03-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête internationale No

/FR2004/000049

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5690750	A	CA 2066753 A1	23-02-1992
		DE 69122740 D1	21-11-1996
		DE 69122740 T2	10-04-1997
		DK 496899 T3	24-03-1997
		EP 0496899 A1	05-08-1992
		ES 2095949 T3	01-03-1997
		WO 9203205 A1	05-03-1992
		KR 121453 B1	15-11-1997
		KR 137885 B1	27-04-1998
		SG 49923 A1	15-06-1998
		RU 2095162 C1	10-11-1997
		US 5823210 A	20-10-1998
		JP 2975170 B2	10-11-1999
		JP 5245451 A	24-09-1993